第29卷 第8期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 8
2015 年 8 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH August 2015

同质异构$_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$核/壳复合磨粒的合成*

陈 杨 汪亚运 秦佳伟

(常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘 要 以正硅酸乙酯为硅源、以氨水为催化剂、十六烷基三甲基溴化铵为结构导向模板剂, 在单分散实心氧化硅(Solid-SiO_2, $_{S}SiO_2$)内核表面包覆介孔氧化硅(Mesoporous-SiO_2, $_{M}SiO_2$)外壳, 合成了同质异构氧化硅($_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$)核/壳复合磨粒。用小角XRD、FESEM、HRTEM、FTIR、TGA和氮气吸附-脱附等手段对样品的结构进行了表征。结果表明, 具有放射状介孔孔道的$_{M}SiO_2$均匀连续包覆在$_{S}SiO_2$内核(210−230 nm)外表面, 形成了厚度为70−80 nm的外壳。壳层中的介孔孔道(孔径约2−3 nm)基本垂直于内核表面, 且复合磨粒样品具有较大的比表面积(558.2 m^2/g)。用AFM形貌分析和轮廓分析评价了所制备的复合磨粒对SiO_2薄膜的抛光特性。与常规实心SiO_2磨粒相比, $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$复合磨粒明显改善了抛光表面质量并提高了材料去除率。这可能归因于$_{M}SiO_2$壳层通过机械和/或化学方面的作用对磨粒与衬底之间真实界面接触环境的优化。

关键词 无机非金属材料 , 介孔氧化硅, 核壳结构, 复合磨粒, 化学机械平坦化

分类号 TB321, TB383 文章编号 1005-3093(2015)08-0634-07

Preparation of Allotropic Composite Abrasives $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$ with Core/Shell Structure

CHEN Yang** WANG Yayun QIN Jiawei

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 51205032 & 51405038 and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province of China No. BK2012158.

Manuscript received December 22, 2014; in revised form January 26, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0519)86330066, E-mail: cy.jpu@126.com

ABSTRACT Core/shell structured composite abrasives with solid-silica ($_{S}SiO_2$) cores and mesoporous-silica ($_{M}SiO_2$) shells were synthesized using tetraethylorthosilicate as silica source, ammonia solution as catalyst and cetyltrimethylammonium bromide as sacrificial template. The prepared abrasives were characterized by small angle XRD, FESEM, HRTEM, FTIR, TGA, nitrogen adsorption-desorption isotherm and the corresponding pore size distribution. The results show that the $_{M}SiO_2$ shells (70-80 nm in thickness) with radial pores are evenly coated on the external surfaces of the $_{S}SiO_2$ cores (210-230 nm).The BET surface area of the prepared abrasives is 558.2 m^2/g. The mesochannels (2-3 nm in pore size) in the ($_{M}SiO_2$) shell are perpendicular to the surface of the $_{S}SiO_2$ core. The topography, roughness and profile curve of silicon wafers with a SiO_2 surface film of *ca* 1200 nm were investigated by AFM before and after chemical-mechanical polishing in the presence of abrasives. By comparison with the conventional abrasives $_{S}SiO_2$, the composite abrasives are in favor of decreasing the surface roughness and increasing the material removal rate of the polished wafers. The $_{M}SiO_2$ shells of the prepared composite abrasives may be contribute to optimize the real interfacial contact between abrasives and wafer surface through certain mechanical and/or chemical effects.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, mesoporous silica, core-shell structure, composite abrasives, chemical mechanical polishing

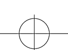
随着半导体技术的发展, 超大规模集成电路正朝向集成度提高、晶片直径增大、特征尺寸减少以及互连线层数增多的方向发展[1, 2]。各种新材料和新结构的不断出现, 为化学机械平坦化(Chemical Mechanical Polishing, CMP)技术提供了全新的机遇与挑战。

从微观摩擦磨损的角度分析, 实现高效无损伤抛光的关键在于调控磨粒与被抛工件之间的界面接触状态, 改善局部真实接触区域内的接触环境[3, 4]。

* 国家自然科学基金51205032和51405038及江苏省自然科学基金BK2012158资助项目。

2014年12月22日收到初稿; 2015年1月26日收到修改稿。

本文联系人: 陈 杨



磨粒做为抛光液的重要组分和承担机械去除作用的载体, 对抛光表面的各种缺陷、机械损伤和材料去除率等有重要的影响。以微观结构设计为指导开发具有特殊结构、力学和/或化学性质的磨粒, 有望为实现高效无损伤抛光提供解决思路和途径。

现阶段关于新型抛光介质材料的研究大多集中在晶格掺杂型磨粒($Ce_{1-x}Ti_xO_2$[5], x=0-0.3)、核/壳结构复合磨粒(CeO_2/TiO_2[6], SiO_2/CeO_2[7]、PMMA/SiO_2[8], PMMA/CeO_2[9], PS/SiO_2[10]、PS/CeO_2[11])以及多孔磨粒(Al_2O_3[12,13])和多孔复合磨粒(Fe_2O_3/SiO_2[14]、Al_2O_3/CeO_2[15])等方面。本文作者所在的课题组在前期工作中通过大量对比试验, 探索了PS/SiO_2和PS/CeO_2复合磨粒的有机内核与无机壳层在材料去除过程中的协同效应[16]。Chen等[17]使用分子动力学模拟分析多孔SiO_2磨粒与单晶硅衬底的接触过程, 考察了多孔磨粒的孔径尺寸对压痕深度以及粘附效应的影响规律, 为该类型多孔磨粒的孔道设计提供了指导。大量抛光试验结果均表明, 与传统无机磨粒相比, 特殊结构的新型磨粒在改善光学玻璃、计算机硬盘、氧化硅薄膜介质层的铜布线等材料的抛光表面质量以及提高抛光速率等方面均发挥了积极作用, 有潜在的重要应用前景。

将核/壳复合磨粒与多孔磨粒的设计思想相结合, 从优化机械磨损作用和强化化学腐蚀作用两方面入手可进一步提高抛光质量和材料去除速率。本文以十六烷基三甲基溴化铵(阳离子表面活性剂)为结构导向模板剂, 在单分散实心氧化硅(Solid-SiO_2, $_S SiO_2$)内核表面包覆均匀、连续的介孔氧化硅(Meso-porous-SiO_2, $_M SiO_2$)壳层, 制备一种具有核/壳包覆结构的规则球形同素异构氧化硅($_S SiO_2/_M SiO_2$)复合磨粒。在相同抛光工艺条件下考察$_S SiO_2/_M SiO_2$复合磨粒与常规$_S SiO_2$磨粒在SiO_2-CMP性能方面的差异, 并借助AFM分析抛光衬底表面形貌、测定表面粗糙度和微观轮廓。

1 实验方法

1.1 实验用材料

正硅酸乙酯(TEOS)、浓氨水(28%水溶液), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 、无水乙醇均为分析纯, 使用前未做纯化处理。实验用水均为去离子水。

1.2 样品的制备和表征

先用Stöber法[18]合成单分散$_S SiO_2$内核: 向锥形瓶中依次加入40 g无水乙醇、5.4 g去离子水和1.6 g氨水, 搅拌均匀后油浴加热至35℃, 恒温后缓慢滴加由2.3 g TEOS和5 g无水乙醇组成的混合液。在持续磁力搅拌的条件下反应3 h, 然后将沉淀物离心分离, 经水洗、醇洗后置于80℃鼓风干燥箱中烘干, 将产物研磨后待用。

$_S SiO_2/_M SiO_2$复合磨粒的制备: 依次向烧杯中加入CTAB(0.16 g)、无水乙醇(9.95 g)和去离子水(30 g), 搅拌10 min后加入$_S SiO_2$(0.1 g), 将所得悬浮液进行超声分散30 min后继续搅拌30 min, 以使体系进一步均匀化。随后在磁力搅拌(300 r/min)条件下依次向反应液中滴加氨水(0.41 g)和TEOS(0.27 g), 在25℃持续搅拌反应12 h。将所得产物离心分离、洗涤、烘干, 然后置于马弗炉中以1℃/min的速率升温至550℃, 保温4 h。

用SUPRA 55型场发射扫描电镜(FESEM)和JEM-2100型高分辨透射电镜(HRTEM)观察样品的形貌和结构; 用D/max 2500 PC型X射线衍射仪对样品进行小角衍射分析; 用Avatar 370型红外光谱仪测试样品的傅立叶变换红外光谱(FT-IR); 用SDT Q600型热重示差扫描量热仪测定样品的热失重曲线(TGA); 用ASAP2010C型表面孔径分析仪测定氮气吸附-脱附等温线, 分别利用Brunauer-Emmett-Teller (BET) 公式和Barrett-Joyner-Halanda (BJH) 模型计算比样品的表面积和孔径分布; 用Nano-ZS型激光粒度仪测定样品的粒度分布。

1.3 抛光实验及评价

按照文献[10, 16]中所示的方法配制质量浓度为1%的抛光液, 用氨水将浆料的pH值调至8, 使用前将抛光液进行超声分散10 min。用TegraForce-1/TrgraPol-15型精密抛光机进行抛光实验, 抛光压力为3 psi, 上盘/下盘转速为120/90 r/min, 抛光时间为1 min, 抛光液流量为100 mL/min, 抛光垫型号为MD-Chem (Struers, 多孔聚氨酯材质)。实验用热氧化单晶硅衬底表层SiO_2薄膜的厚度约1200 nm。

对比实验用的$_S SiO_2$磨粒(Stöber法制备, 粒径在380−400 nm)由常州大学江苏省太阳能电池及储能材料与技术重点实验室提供。$_S SiO_2$磨料抛光液的配制、固含量和pH值, 以及具体抛光工艺参数同上。

采用相同的清洗工艺和步骤清洗衬底, 氮气吹干后用NanoScope Ⅲa MultiMode AFM (配备Di-mention V控制器)在轻敲模式下分析抛光前后晶片表面的二维形貌, 测定衬底表面粗糙度均方值(Root Mean Square Roughness, RMS)和微观轮廓曲线, 扫描范围为5 μm×5 μm。所用探针的型号为Tap300Al-G (BudgetSensors 公司), 弹性系数约40 N/m, 共振频率为300 kHz, 针尖曲率半径小于10 nm, 扫描速率为1 Hz。

按照文献[16]中的方法(将质量差换算成单位时间内的厚度差)计算抛光过程中的材料去除速率(Material Removal Rate, MRR)。文中RMS和MRR数据均为三次测量平均值。

2 结果和讨论

2.1 样品的结构

图1给出了用于包覆的$_{S}SiO_2$内核及抛光对比试验中所用$_{S}SiO_2$磨料的TEM照片。从图1 a可以看出，本文制备的$_{S}SiO_2$内核呈规则球形，表面光滑，粒度分布较窄，粒径约在210−230 nm。用于抛光对比试验的$_{S}SiO_2$磨料(图1 b)也具有良好的分散性，粒径约为380−400 nm，与所制备$_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$复合磨粒的粒径(380−420 nm)基本相同。从图中插入的粒度分布曲线可以看出，样品的粒径分布较窄，用动态光散射测定出的平均粒径分别为219.9和399.6 nm。

所得$_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$复合磨粒样品煅烧前后的FT-IR图谱和热失重曲线，如图2所示。从图2a可见，在煅烧前复合磨粒样品的FTIR图谱中1091, 967和468 cm^{-1}附近出现了氧化硅的特征吸收峰[19]，在2921, 2852和1486 cm^{-1}附近处出现了CTAB的特征吸收峰[20]。而煅烧后样品的红外图谱则没有CTAB的吸收峰，只有氧化硅的吸收峰。这表明，样品在550℃煅烧后已将导向模板剂CTAB完全去除，煅烧后的样品仅为氧化硅。由热失重曲线(图2 b)可见，样品的失重主要集中在150-250℃范围内，主要归因于复合磨粒壳层中结构导向模板剂CTAB(分解温度约为230℃[21])在煅烧过程中的分解。

图3给出了$_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$复合磨粒的FESEM照片。从样品的低倍电镜照片(图3a)可以看出，包覆后的复合磨粒呈规则球形，尺寸和分布也较为均匀，颗粒间未出现明显的团聚。与包覆前$_{S}SiO_2$内核相比，复合磨粒的粒径明显增大(约380−420 nm)。粒度分布曲线显示，样品的粒径分布较窄，其平均粒径为421.4 nm。此外，从图3a也没有观察到单独形核的介孔SiO_2颗粒，表明在制备过程中$_{M}SiO_2$壳层在$_{S}SiO_2$内核表面的包覆是均匀、连续的，没有出现明显的相分离。样品的高倍电镜照片(图3b)则进一步显示复合磨粒样品表面略显粗糙，但尚未能直接观察到其具有多孔结构，这可能是样品经过喷金处理将介孔覆盖或电镜的分辨率不够所致。

用高分辨透射电镜分析了$_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$复合磨粒

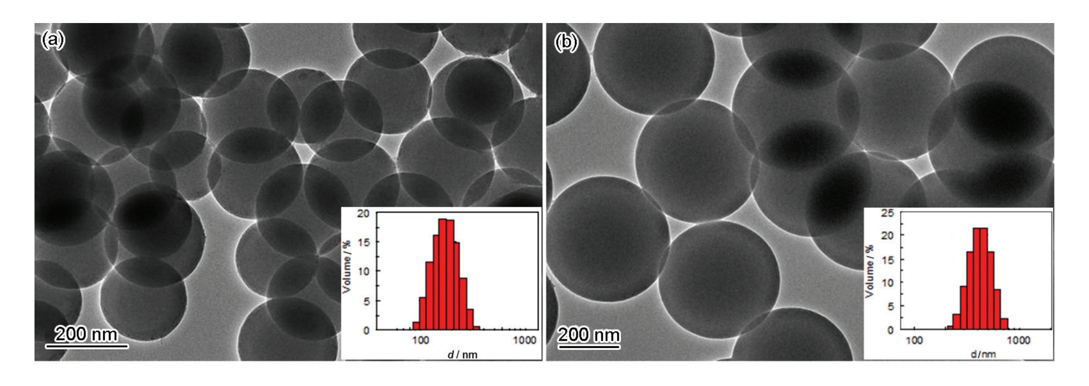
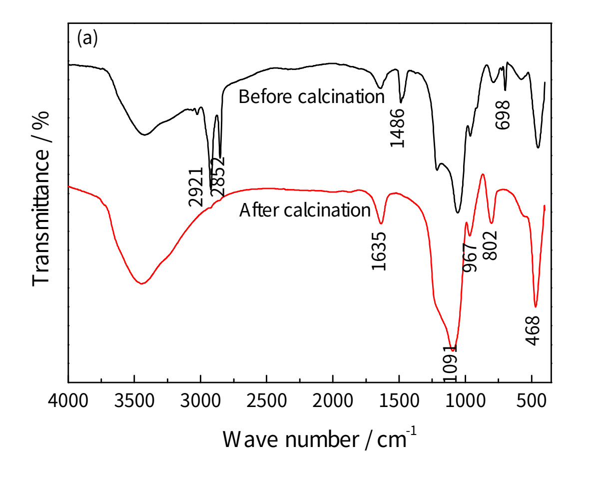


图1 $_{S}SiO_2$微球样品的TEM照片和粒度分布曲线

Fig.1 TEM images and size distribution curves of $_{S}SiO_2$microsphere samples



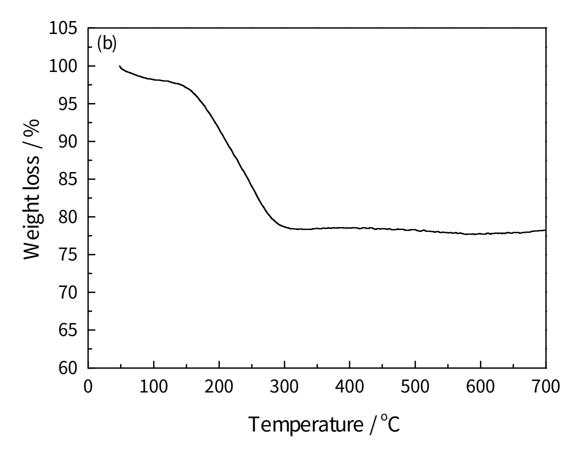


图2 $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$复合磨粒样品煅烧前后的FTIR图谱和热失重曲线

Fig.2 FTIR spectra (a) and TGA curve (b) of $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$ composite samples

的微观结构、壳层厚度以及壳层中介孔有序性, 结果如图4所示。由低倍TEM照片(图4a)可见, 样品的边缘和心部有明显的衬度差, 证明复合磨粒样品呈现核/壳包覆结构, 使用标尺估算出 $_MSiO_2$壳厚约为70−80 nm。从高倍TEM照片(图4b)可见, 在壳层中有放射条纹状(蠕虫状)介孔孔道, 孔径为2−3 nm, 且这种放射状孔道不同于与传统介孔氧化硅材料MCM-41[22]中平行状孔道。TEM分析结果说明, 在结构导向模板剂CTAB的作用下煅烧后复合磨粒具有以实心 SiO_2为内核、介孔 SiO_2为外壳的同质异构核/壳包覆结构。其可能的形成机制为: 用Stöber法制备的 $_SSiO_2$表面带有负电荷[18], 带正电荷的阳离子表面活性剂CTAB在静电作用下吸附于 $_SSiO_2$内核表面形成放射状胶束; TEOS在碱性条件下发生溶胶凝胶反应生成的氧化硅将包覆在 $_SSiO_2$内核表面, 水解形成的氧化硅与CTAB通过静电自组装形成网络状、模板化的硅胶束, 煅烧去除模板剂CTAB后最终在 $_SSiO_2$表面形成 $_MSiO_2$壳层。

图5给出了 $_SSiO_2/_MSiO_2$复合磨粒样品的小角XRD图谱、氮气吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。由图5a可见, 样品的衍射谱图在 $2\theta = 2°−3°$范围内出现了较为明显的(100)衍射峰。与介孔 SiO_2(MCM-41)相比, 此处衍射峰的峰形较宽, 且没有出现(200)和(110)衍射峰。在衍射图谱中出现(100)衍射峰, 只表明在样品中有介孔, 并不能说明介孔孔道排列的长程有序性[23]。XRD和TEM(图4)结果均表明, 复合磨粒样品壳层中存在 SiO_2介孔孔道, 但是没有出现长程有序性。从图5 b可清晰地看出, 样品的氮气吸附-脱附等温线属于Ⅳ型等温线, 且存在一个明显的H4型吸附-脱附迟滞环, 具有介孔材料的吸附特征[24]。在中比压区出现了明显的脱附滞后, 可能与77 K时氮气在介孔孔道中的毛细管凝聚现象有关。样品的BET表面积为558.2 m^2/g, 远高于粒径相当的实心 SiO_2颗粒(380−400 nm, 13.1 m^2/g)。同时, 由插入的BJH孔径分布曲线可知, 样品 $_MSiO_2$外壳中介孔的孔径较为均一, 约为2.2 nm, 与TEM观察结果基本一致。复合磨粒壳层中的介孔, 是样品在550℃煅烧去除结构导向模板剂CTAB后的残留孔。

2.2 CMP使用结果和分析

图6给出了抛光前后衬底表面在5 μm×5 μm范围内的AFM二维形貌(垂直方向的单位高度均为5 nm)。可以看出, 实验前衬底的表面(图6a)很粗糙, 且有较为明显的条状划痕, 其表面粗糙度RMS值为0.902 nm。如图6 b所示, 经 $_SSiO_2$磨粒抛光后衬底表面的质量明显改善, 其RMS值为0.357 nm, 计算结果为MRR为145 nm/min。在本文的实验条件下

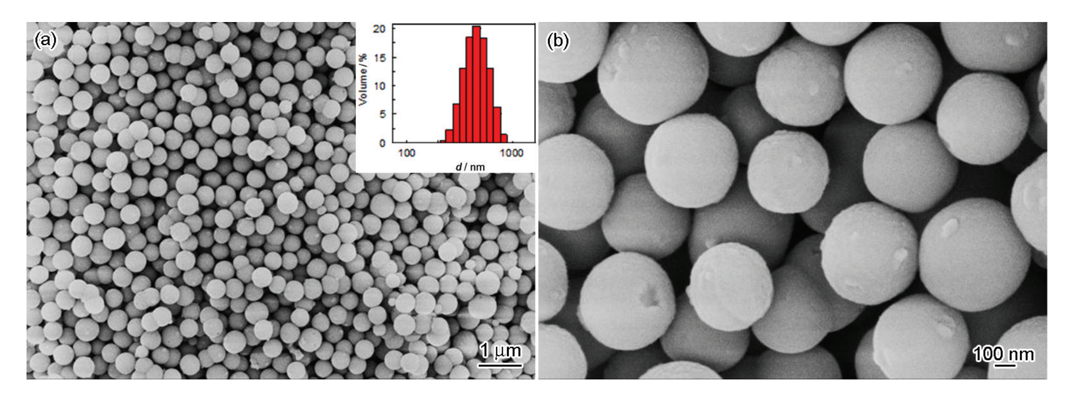


图3 $_SSiO_2/_MSiO_2$复合磨粒的FESEM照片和粒度分布曲线
Fig.3 FESEM images and size distribution curve of $_SSiO_2/_MSiO_2$ composites

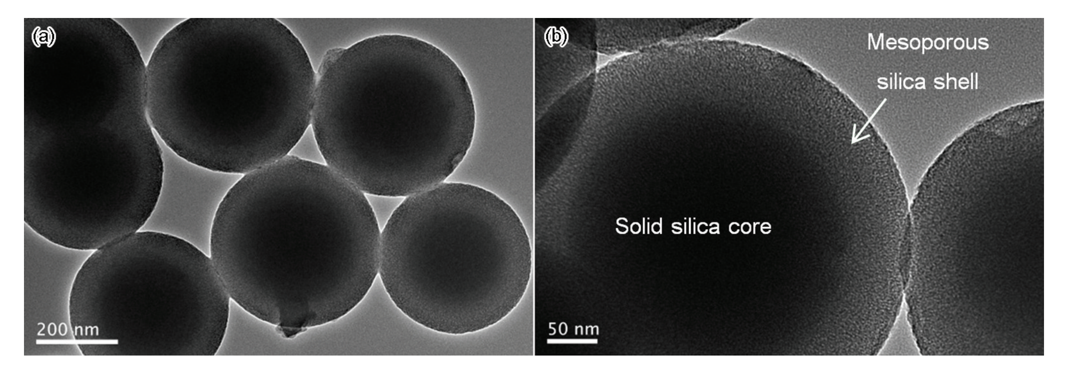
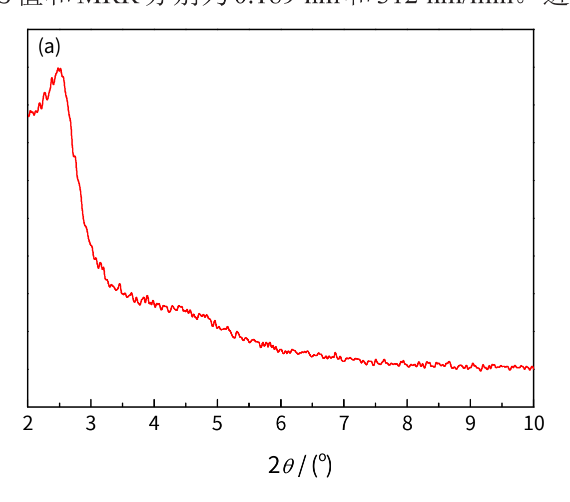


图4 $_SSiO_2/_MSiO_2$复合磨粒样品的TEM像
Fig.4 TEM images of $_SSiO_2/_MSiO_2$ composites

$_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$复合磨粒有较佳的抛光效果(图6 c), 其RMS值和MRR分别为0.189 nm和312 nm/min。进一步用AFM对抛光前后衬底表面进行微观轮廓分析(图7), 为了便于比较, 均选择二维AFM形貌图中



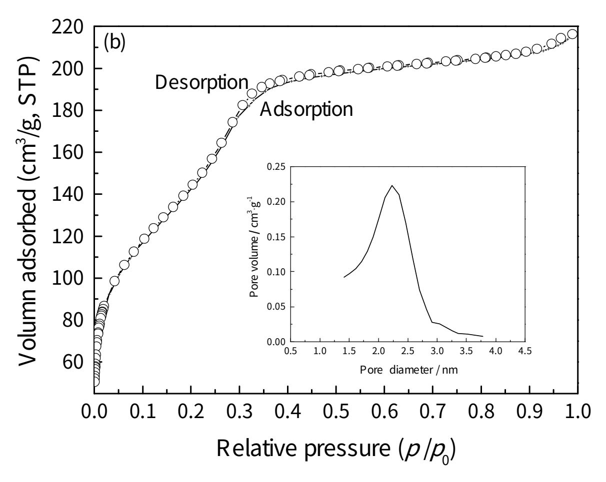


图5 $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$复合磨粒样品的小角XRD图谱、氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.5 Small-angle XRD pattern (a), nitrogen adsorption-desorption isotherm (b) and the corresponding pore size distribution curve (inset) of $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$ composite samples

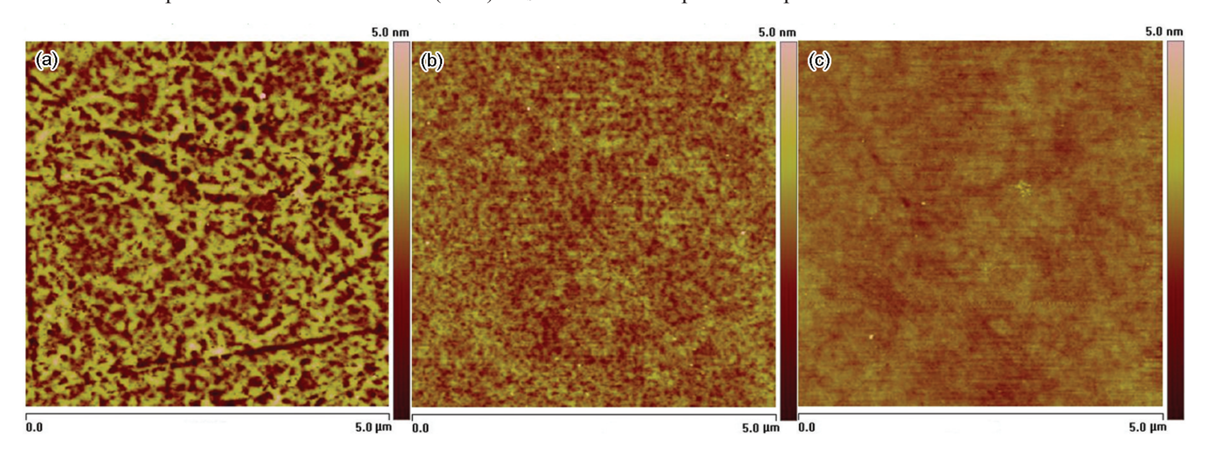


图6 抛光前以及经$_{S}SiO_2$磨粒和$_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$复合磨粒抛光后衬底表面的AFM二维形貌

Fig.6 Typical 2D-AFM images of the substrate surfaces (a) before CMP, (b) after CMP with $_{S}SiO_2$ abrasives and (c) after CMP with $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$ composite abrasives

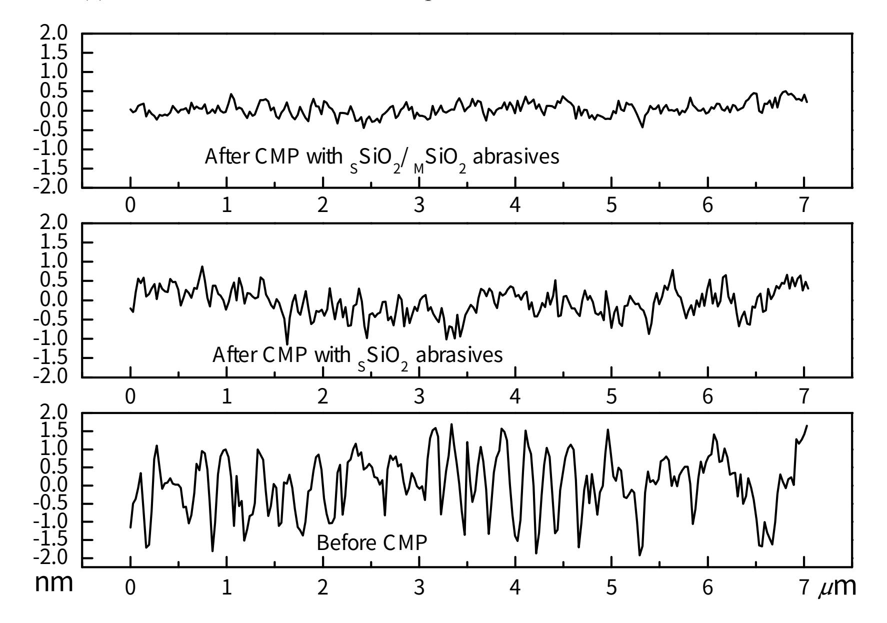


图7 抛光前后衬底表面的AFM轮廓曲线

Fig.7 AFM profile curves of the wafer surfaces before and after CMP with different abrasives

的一条对角线作为轮廓曲线的测量位置。可以直观地看出, 实验前衬底表面的微观起伏集中在± 2 nm范围内, 经 $_{S}SiO_2$ 磨粒和复合磨粒抛光后衬底的微观起伏则分别降至± 1 nm和± 0.5 nm范围内。上述分析结果均表明, 在粒径相当及相同抛光工艺条件下, 相对于 $_{S}SiO_2$ 磨粒, 本文制备的 $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$ 复合磨粒有利于进一步降低抛光表面粗糙度, 进一步提高了抛光速率, 并使抛光后衬底表面的微观轮廓起伏平缓。

多孔材料的力学性质与实体材料有明显的差异, 表现为弹性模量和硬度的降低[25-27]。同时, 多孔材料的力学特性还可通过控制其内部孔道结构、孔径尺寸和孔隙率等进行调控。例如, 悉尼大学Swain等[25]和里昂大学Clément等[26]发现, 多孔羟基磷灰石和多孔硫酸钙薄膜的弹性模量和硬度随着孔径尺寸的减小而降低。法国CNRS-INPG的Jauffrès等[27]则进一步指出, SiO_2 薄膜的孔结构对其断裂特征有重要的影响: 在外力作用下大孔和分级多孔薄膜先发生微量弹性变形, 随即发生大孔的坍塌; 而介孔薄膜则发生明显的弹性恢复和弹塑性转变。

根据实验结果和上述分析, 与常规 $_{S}SiO_2$ 磨粒相比, $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$ 复合磨粒具有高比表面积、低硬度和弹性模量的特点。从机械角度分析, 复合磨粒中的 $_{M}SiO_2$ 壳层有可能在磨粒与晶片接触过程中产生微量弹性变形, 为接触过程提供必要的缓冲, 更加柔和的将抛光压力传递给工件表面。这有利于增大磨粒与工件表面之间的接触面积, 降低压痕深度, 进而减少机械损伤。从化学角度分析, 复合磨粒的 $_{M}SiO_2$ 壳层一方面可借助其丰富的孔容吸收容纳更多的抛光液, 另一方面可利用其高比表面积增强对抛光液中活性化学组分的吸附/释放能力。这有利于增强磨粒与晶片表面之间受限接触区域内的化学反应活性, 以提高抛光材料去除率。综上所述, $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$ 复合磨粒可凭借自身的结构特点改善磨粒与被抛工件表面之间局部真实接触区域内的接触状态和接触环境, 利用机械作用和化学作用两方面的协同效应对材料的去除方式和去除过程产生影响。最终与常规 $_{S}SiO_2$ 磨粒相比, $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$ 复合磨粒能够获得更低的RMS和更高的MRR, 表明该类型复合磨粒在实现高效无损伤抛光方面具有重要的应用价值。

3 结　论

以十六烷基三甲基溴化铵为结构导向模板剂, 可实现介孔氧化硅(Mesoporous-SiO_2, $_{M}SiO_2$)在实心氧化硅(Solid-SiO_2, $_{S}SiO_2$)内核表面的原位包覆, 合成同质异构 $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$ 核/壳复合磨粒。复合磨粒的 $_{S}SiO_2$ 内核尺寸在210–230 nm, $_{M}SiO_2$ 壳厚在70–80 nm, $_{M}SiO_2$ 壳层中存在基本垂直于内核表面的放射状介孔孔道, 其孔径约2-3 nm。该复合磨粒的比表面积(558.2 m^2/g)远高于 $_{S}SiO_2$ 磨粒(380-400 nm, 13.1 m^2/g)。经 $_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$ 复合磨粒抛光后 SiO_2 薄膜衬底的表面粗糙度RMS值为0.189 nm, MRR可达312 nm/min, 明显优于常规实心 $_{S}SiO_2$ 磨粒(0.357 nm, 145 nm/min), 表明该类型同质异构氧化硅($_{S}SiO_2/_{M}SiO_2$)核/壳复合磨粒有利于实现高效无损伤表面加工。

参 考 文 献

1 E. L. H. Thomas, G. W. Nelson, S. Mandal, J. S. Foord, O. A. Williams, Chemical mechanical polishing of thin film diamond, Carbon, **68**, 473(2014)

2 Y. Zhou, G. Pan, X. Shi, L. Xu, C. Zou, H. Gong, G. Luo, XPS, UV-vis spectroscopy and AFM studies on removal mechanisms of Si-face SiC wafer chemical mechanical polishing (CMP), Applied Surface Science, **316**, 643(2014)

3 F. Ilie, Models of nanoparticles movement, collision, and friction in chemical mechanical polishing (CMP), Journal of Nanoparticle Research, **14**, 752(2012)

4 D. Guo, G. Xie, J. Luo, Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications, Journal of Physics D: Applied Physics, **47**, 013001(2014)

5 M. Fu, L. Wei, Y. Li, X. Zhou, S. Hao, Y. Li, Surface charge tuning of ceria particles by titanium doping: Towards significantly improved polishing performance, Solid State Science, **11**(12), 2133 (2009)

6 X. Feng, D. C. Sayle, Z. L. Wang, M. S. Paras, B. Santora, A. C. Sutorik, T. X. T. Sayle, Y. Yang, Y. Ding, X. Wang, Y. Her, Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres, Science, **312**(6), 1504(2006)

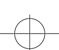
7 X. Zhao, R. Long, Y. Chen, Z. Chen, Synthesis, characterization of $CeO_2@SiO_2$ nanoparticles and their oxide CMP behavior, Microelectronic Engineering, **87**(9), 1716(2010)

8 S. Armini, C. M. Whelan, K. Maex, J. L. Hernandez, M. Moinpourc, Composite polymer core-silica shell abrasive particles during oxide CMP: A defectivity study, Journal of the Electrochemical Society, **154**(8), H667(2007)

9 S. Armini, J. De Messemaeker, C. M. Whelan, M. Moinpour, K. Maex, Composite polymer core-ceria shell abrasive particles during oxide CMP: A defectivity study, Journal of the Electrochemical Society, **155**(9), H653(2008)

10 A. L. Chen, W. B. Mu, Y. Chen, Compressive elastic moduli and polishing performance of non-rigid core/shell structured PS/SiO_2 composite abrasives evaluated by AFM, Applied Surface Science, **290**, 433(2014)

11 CHEN Yang, LONG Renwei, CHEN Zhigang, DING Jianning, Synthesis of PS-core ceria-shell composite abrasive and its application in oxide CMP, Tribology, **30**(1), 9(2010)



(陈 杨, 隆仁伟, 陈志刚, 丁建宁, 核-壳结构PS/CeO2复合磨料的制备及其氧化物化学机械抛光性能, 摩擦学学报, **30**(1), 9 (2010))

12 H. Lei, X. Wu, R. Chen, Preparation of porous alumina abrasives and their chemical mechanical polishing behavior, Thin Solid Films, **520**(7), 2868(2012)

13 H. Lei, L. Jiang, R. Chen, Preparation of copper-incorporated mesoporous alumina abrasive and its CMP behavior on hard disk substrate, Powder Technology, **219**, 99(2012)

14 H. Li, H. Lei, R. Chen, Preparation of porous Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposite abrasives and their chemical mechanical polishing behaviors on hard disk substrates, Thin Solid Films, **520**(19), 6174(2012)

15 S. Chen, H. Lei, R. Chen, Preparation of porous alumina/ceria composite abrasive and its chemical mechanical polishing behavior, Journal of Vacuum Science & Technology B, **31**, 021804(2013)

16 Y. Chen, Z. Li, N. Miao, Synergetic effect of organic cores and inorganic shells for core/shell structured composite abrasives for chemical mechanical planarization, Applied Surface Science, **314**, 180 (2014)

17 R. Chen, R. Jiang, H. Lei, M. Liang, Material removal mechanism during porous silica cluster impact on crystal silicon substrate studied by molecular dynamics simulation, Applied Surface Science, **264**, 148(2013)

18 W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, Journal of Colloid and Interface Science, **26**, 62(1968)

19 S. F. Resende, E. H. M. Nunes, M. Houmard, W. L. Vasconcelos, Simple sol-gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced TiO_2-SiO_2 interfacial area, Journal of Colloid and Interface Science, **433**, 211(2014)

20 Z. Ran, Y. Sun, B. Chang, Q. Ren, W. Yang, Silica composite nanoparticles containing fluorescent solid core and mesoporous shell with different thickness as drug carrier, Journal of Colloid and Interface Science, **410**, 94(2013)

21 M. Yang, G. Wang, Z. Yang, Synthesis of hollow spheres with mesoporous silica nanoparticles shell, Materials Chemistry and Physics, 2008, **111**(1), 5(2008)

22 A. Mathew, S. Parambadath, S. S. Park, C. Ha, Hydrophobically modified spherical MCM-41 as nanovalve system for controlled drug delivery, Microporous and Mesoporous Materials, **200**, 124 (2014)

23 JI Yongjun, ZHANG Bin, ZHANG Kun, XU Le, PENG Honggen, WU Peng, Core/shell-structured ZSM-5@Mesoporous silica composites for shape-selective alkylation of toluene with methanol, Acta Chimica Sinica, **71**, 371(2013)
(纪永军, 张 斌, 张 坤, 徐 乐, 彭洪根, 吴鹏, ZSM-5@Mesoporous Silica核壳复合结构分子筛的制备及其甲苯甲醇烷基化择形催化性能的研究, 化学学报, **71**, 371(2013))

24 QI Juanjuan, XU Dongyao, CAI Qiang, ZHANG Wei, Preparation and characterization of radially porous silica and the core-shell structure, Chemical Journal of Chinese Universities, **33**(4), 652 (2012)
(齐娟娟, 徐东耀, 蔡 强, 张 伟, 放射孔二氧化硅及其核壳结构的制备与表征, 高等学校化学学报, **33**(4), 652(2012))

25 L. H. He, O. C. Standard, T. T. Y. Huang, B. A. Latella, M. V. Swain, Mechanical behavior of porous hydroxyapatite, Acta Biomaterialia, **4**(3), 577(2008)

26 P. Clément, S. Meille, J. Chevalier, C. Olagnon, Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation, Acta Materialia, **61**(18), 6649(2013)

27 D. Jauffrès, C. Yacou, M. Verdier, R. Dendievel, A. Ayral, Mechanical properties of hierarchical porous silica thin films: Experimental characterization by nanoindentation and finite element modeling, Microporous and Mesoporous Materials, **140**(1-3), 120(2011)

28 V. Valtchev, L. Tosheva, Porous nanosized particles: Preparation, properties, and applications, Chemical Reviews, **113**, 6734(2013)

29 S. Armini, I. U.Vakarelski, C. M. Whelan, K. Maex, K. Higashitani, Nanoscale indentation of polymer and composite polymer-silica core-shell submicrometer particles by atomic force microscopy, Langmuir, **23**(4), 2007(2007)

30 Y. Chen, J. Lu, Z. Chen, Young's modulus of PS/CeO_2 composite with core/shell structure microspheres measured using atomic force microscopy, J. Nanopart. Res., **14**(2), 696(2012)

31 MENG Fanming, GAO Guixiang, WANG Xueli, Tribological performance of diatom shell with porous structure, Tribology, **34**(5), 504(2014)
(孟凡明, 高贵响, 王雪丽, 硅藻壳孔状结构的摩擦学性能研究, 摩擦学学报, **34**(5), 504(2014))